



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0708744-6 A2**

(22) Data de Depósito: 09/03/2007
(43) Data da Publicação: 28/06/2011
(RPI 2112)



(51) Int.Cl.:

C08G 18/10 2006.01
C08G 18/28 2006.01
C08G 18/36 2006.01
C08G 18/79 2006.01
C08G 18/80 2006.01
C04B 24/28 2006.01
C08G 18/30 2006.01

(54) Título: **ADITIVOS MODIFICADOS COM FLÚOR PARA PRODUTOS DE CEMENTAÇÃO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E USO DO MESMO**

(30) Prioridade Unionista: 10/03/2006 DE 10 2006 011 153.2

(73) Titular(es): Construction Research & Technology GMBH

(72) Inventor(es): Alois Maier, Christian Huber, Johann Huber, Marita Staudhammer, Norbert Steidl

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007002094 de 09/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/104494 de 20/09/2007

(57) Resumo: ADITIVOS MODIFICADOS COM FLÚOR PARA PRODUTOS DE CEMENTAÇÃO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E USO DO MESMO. A presente invenção refere-se a um aditivo modificado com flúor, com um teor de isocianato, bem como de grupos uretano e/ou uréia. Surpreendentemente verificou-se que o aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção, mesmo em dosagens muito reduzidas, é muito apropriado para acabamento em geral permanente para repelir água e/ou óleo e/ou sujeira de produtos à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais, sem influenciar de modo significativo o perfil básico de propriedades desses produtos (por exemplo, resistência à ruptura por pressão e resistência à ruptura por flexão). Além disso, não foi previsível que nos produtos tratados com os aditivos modificados com flúor de acordo com a invenção (por exemplo materiais de construção endurecidos) fosse observada uma absorção de água nitidamente mais reduzida (prevenção de danos causados por geada e corrosão) bem como supressão de eflorescências sobre as superfícies (prevenção de danos ópticos). Além disso, não era possível esperar que apesar das elevadas modificações de flúor, houvesse ainda uma suficiente capacidade de autodispersão.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ADITIVOS MODIFICADOS COM FLÚOR PARA PRODUTOS DE CEMENTAÇÃO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E USO DO MESMO".

A presente invenção refere-se a um aditivo modificado com flúor com um teor de grupos isocianato, bem como de grupos uretano e/ou uréia, a processos para sua preparação e ao seu uso como aditivo ou dispersante líquido ou pulverulento para suspensões aquosas à base de aglutinantes hidráulicos ou minerais.

Na patente DE 196 54 429 A1 é descrito o uso de misturas de poliisocianatos não-iônicas modificadas dispersáveis em água com grupos isocianato alifaticamente e/ou cicloalifaticamente ligados como aditivo para aglutinantes inorgânicos na preparação de argamassas ou concreto de elevada densidade ou de elevada resistência.

A partir da patente DE 197 40 454 A1 é conhecido empregar polieteruretanos dispersáveis em água ou hidrossolúveis, eventualmente apresentando grupos isocianato, como aditivos para aglutinantes inorgânicos na preparação de argamassas de elevada densidade ou de elevada resistência.

Os aditivos à base de poliisocianatos hidrofílicamente modificados descritos em DE 196 54 429 A1 e DE 197 40 454 A1, em cada caso, não são modificados com flúor e, com isto, per se inadequados para uma impermeabilização contra água e óleo de produtos à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais.

De acordo com a patente DE 100 08 150 A1 são descritas misturas para preparação de revestimentos ultra repelentes obtidos da combinação de isocianatos dispersáveis em água, materiais em partículas finíssimas bem como substâncias auxiliares de laca e água. Os isocianatos dispersáveis em água empregados são obtidos por reação de poliisocianatos, poliéteres monofuncionais, álcoois fluorados bem como eventualmente outros coadjuvantes e aditivos.

Os isocianatos dispersáveis em água conhecidos de DE 100 08 150 A1 e DE 197 40 454 A1, no entanto, não são previstos para impermeabilização contra água e óleo de produtos à base de aglutinantes inorgânicos ou

hidráulicos ou minerais.

O uso de silanos de todos os tipos para impermeabilização de massas de sistemas de concreto e argamassas (secas) já é há muito conhecido. Os silanos aqui usualmente empregados, no entanto, não apresentam propriedades repelentes de óleo e não podem ser empregados em forma sólida.

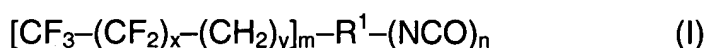
Para um acabamento ultra-repelente, em geral, de produtos à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais precisam ser combinadas tanto propriedades de repelência à água quanto a óleo.

Coube à presente invenção a tarefa de desenvolver um aditivo modificado com flúor com propriedades de processamento aperfeiçoadas e perfil de propriedade aperfeiçoado para preparação, que não apresente as desvantagens mencionadas do estado da técnica, mas que possua boas propriedades de aplicação técnica e que simultaneamente possa ser preparado sob consideração de aspectos ecológicos, econômicos e fisiológicos.

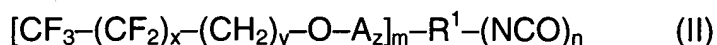
Essa tarefa foi solucionada de acordo com a invenção pela preparação de um aditivo modificado com flúor com funcionalidade média de isocianato <3, um teor de grupos isocianato alifáticos ou (ciclo)alifáticos de 0,1 até 10% em peso (calculado como NCO com massa molecular = 42,02 Dálton), um teor de grupos uretano e/ou grupos uréia (calculado como NH-CO-O ou NH-CO-NH com massa molecular 59,02 ou 58,04 Dálton) de 2,5 até 25% em peso, um teor de flúor ligado a polímero de 0,5 até 60% em peso e um teor de monômeros de óxido de etileno ligado dentro de cadeias de poliéter (calculado como C₂H₄O com massa molecular = 44,05 Dálton) de 30 até 90% em peso, contendo

(i) a₁) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente de impermeabilização contra água e óleo modificado com flúor (A), que é particularmente um polímero, com um teor de flúor ligado em polímero de 0,5 até 90% em peso, um teor de isocianato livre e/ou bloqueado, particularmente bloqueado, de 0,5 até 50% em peso, um ou mais grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos e uma massa molecular de 275 até 100 000 Dálton da fór-

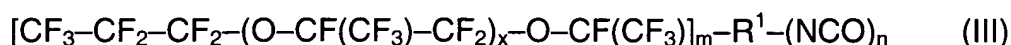
mula geral (I)



e/ou (II)



5 e/ou (III)



com

$x = 3$ até 20 ,

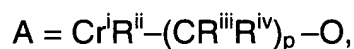
$y = 1$ até 6 ,

10 $z = 1$ até 100 ,

$m = 1$ até 3 ,

$n = 1$ até 6 ,

R^1 = um radical inorgânico e/ou orgânico, (ciclo)alifático e/ou
aromático e eventualmente polímero com 1 até 100 átomos de carbono e 0
15 até 100 N- e/ou 0 até 100 átomos O e/ou 0 até 100 átomos Si,

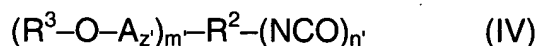


$\text{R}^i, \text{R}^{ii}, \text{R}^{iii}, \text{R}^{iv}$ = independentes uns dos outros, representam H,
um radical orgânico (ciclo)alifático e/ou aromático com 1 até 20 átomos de
carbono, e

20 $p = 1$ até 20 , particularmente 1 até 5 , de preferência 1 ,
sendo que na unidade estrutural de óxido de polialquileno A_z trata-se de ho-
mopolímeros, copolímeros ou copolímeros em bloco de óxidos de alquileno
quaisquer,

e

25 b₁) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente de
hidrofilização dispersável em água ou hidrossolúvel (B) que é particularmen-
te polímero, com um teor de óxido de etileno ligado em polímero de 0,5 até
90% em peso, um teor de isocianato de 0,5 até 50% em peso, um ou mais
grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos e uma massa molecular
30 de 101 até 100 000 Dálton da fórmula geral (IV)



com

$z' = 1$ até 50,

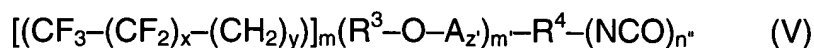
$m' = 1$ até 3,

$n' = 1$ até 6,

R^2 = um radical inorgânico e/ou orgânico, (ciclo)alifático e/ou
 5 aromático e eventualmente polímero com 1 até 100 átomos de carbono e 0
 até 100 átomos N e/ou 0 até 100 átomos O e/ou 0 até 100 átomos Si,

$R^3 = H$, um radical orgânico (ciclo)alifático e/ou aromático com 1
 até 20 átomos de carbono
 e eventualmente

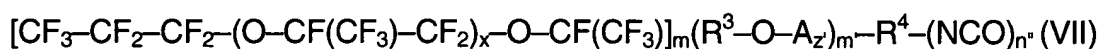
10 c_1) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente de
 impermeabilização contra água e óleo modificado com flúor e anfifílico (C),
 que é particularmente polímero, com um teor de flúor ligado em polímero de
 0,5 até 90% em peso, um teor de óxido de etileno ligado em polímero de 0,5
 até 90% em peso, um teor de isocianato livre e/ou bloqueado, particularmen-
 15 te bloqueado, de 0,5 até 50% em peso, um ou mais grupos isocianato (ci-
 clo)alifáticos e/ou aromáticos e uma massa molecular de 275 até 100 000
 Dálton da fórmula geral (V)



e/ou (VI)

20 $[(CF_3-(CF_2)_x-(CH_2)_y)-O-A_z]_m(R^3-O-A_z)_m-R^4-(NCO)_{n''}$ (VI)

e/ou (VII)



com

$n'' = 1$ até 6,

25 R^4 = um radical inorgânico e/ou orgânico, (ciclo)alifático e/ou
 aromático e eventualmente polímero com 1 até 100 átomos de carbono e 0
 até 100 átomos N e/ou 0 até 100 átomos O e/ou 0 até 100 átomos Si e

R^3 , m , m' , x , y bem como A_z possuem o significado mencionado
 acima

30 bem como eventualmente

d_1) 1 até 50 partes em peso de pelo menos um componente poli-
 isocianato (D), consistindo em pelo menos um diisocianato, poliisocianato,

derivado de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato com dois ou mais grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos e uma massa molecular de 100 até 2500 Dálton,

ou

- 5 (ii) a₂) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (A) e
 c₂) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (C) e
 d₂) eventualmente 1 até 50 partes em peso de pelo menos um componente (D)

ou

- 10 (iii) b₃) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (B) e
 c₃) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (C) e
 d₃) eventualmente 1 até 50 partes em peso de pelo menos um componente (D)

ou

- 15 (iv) c₄) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (C) e
 d₄) 1 até 50 partes em peso de pelo menos um componente (D)

bem como

- e) 0 até 100 partes em peso de pelo menos um componente antieflorescência dispersável em água ou hidrossolúvel, hidrofóbico ou anfifílico (E), contendo 10 até 90% em peso de um éster de ácido graxo ligado (em polímero) com dois ou três grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos a partir de ácidos graxos (in)saturados e resinas epóxi (ciclo)alifáticas ou aromáticas ou poliepóxidos com dois ou três grupos epóxi reativos em relação a ácidos graxos e uma massa molecular de 500 até 50 000 Dálton ou 1,2-dihidroxiálcanodióis com 5 até 50 átomos de carbono com dois grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos e 90 até 10% em peso de outros componentes (ligados em polímero),

f) 0 até 50 partes em peso de um componente catalisador (K),

g) 0 até 50 partes em peso de um componente-solvente (L)

30 bem como

h) 0 até 50 partes em peso de um componente de formulação (F).

Surpreendentemente verificou-se que o aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção, mesmo em dosagens muito reduzidas, é muito apropriado para acabamento em geral, permanente para repelir água e/ou óleo e/ou sujeira de produtos à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais, sem influenciar de modo significativo o perfil básico de propriedades desses produtos (por exemplo, resistência à ruptura por pressão e resistência à ruptura por flexão). Além disso, não foi previsível que nos produtos à base dos aditivos modificados com flúor de acordo com a invenção (por exemplo materiais de construção endurecidos) fosse observada uma absorção de água nitidamente mais reduzida (prevenção de danos causados por geada e corrosão) bem como prevenção de supressão de eflorescências sobre as superfícies (prevenção de danos ópticos). Além disso, não era possível esperar que apesar das elevadas modificações de flúor, houvesse ainda uma suficiente capacidade de autodispersão. Em virtude do efeito com isto fortemente fluidificante dos aditivos modificados com flúor de acordo com a invenção, o valor de água/cimento (valor W/Z) em sistemas de concreto ou sistemas de argamassa (secos) modificados é nitidamente mais reduzido que em sistemas de concreto ou de argamassa (seca) não modificados.

De acordo com a presente invenção, o componente (A) consiste, de preferência, de

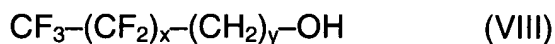
a_{1.1}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre preparado a partir de um componente (per)fluoralquilalquilenoamina (A) (alcoxilado) (i) e/ou um componente (per)fluoralquilalquilenoálcool (alcoxilado) (A)(ii) com um grupo amino e/ou um grupo hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) 1,5 até 2,5, em particular 2 grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada, de preferência, na proporção molar 0,9:1 até 1,1:1, particularmente 1:1, ou

a_{1.2}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de um componente (per)fluoralquilalquilenoamina (alcoxilado) (A)(i) e/ou um componente (per)fluoralquilalquilenoálcool (alcoxi-

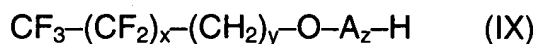
lado) (A)(ii) com um grupo amino e/ou um grupo hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) 2,5 até 3,5, em particular 3 grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação ocorre, de preferência na proporção molar 0,9 : 1 até 2,1:1, particularmente 0,9:1 até 1,1:1, 5 preferido 1:1 ou em particular 1,9:1 até 2,1:1, de preferência 2:2, ou

a_{1.3}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre preparado a partir de um componente (per)fluoralquilalquilenamina (alcoxilado) (A)(i) e/ou um componente (per)fluoralquilalquilenóálcool (alcoxilado) (A)(ii) com um grupo amino e/ou um grupo hidroxila e um componente 10 poliisocianato (D) com (em média) mais de três grupos isocianato (ciclo)alifático e/ou aromático, sendo que a reação é efetuada, de preferência, na proporção molar $\geq 0,9:1$, particularmente de 0,9:1 até 3,1:1, de preferência de 0,9:1 até 1,1:1, em particular 1:1 ou de preferência de 1,9:1 até 2,1:1, 15 particularmente 2:1 ou de preferência $\geq 3:1$,

ou combinações apropriadas dos mesmos, sendo que de preferência álcoois perfluoralquilalquilenos com grupos metileno terminais (espacedores de hidrocarbonetos) da fórmula geral (VIII)



20 ou álcoois perfluoralquilalquilenos alcoxilados da fórmula geral (IX)



(com o significado mencionado de x, y e A_z)

ou combinações apropriadas dos mesmos, sendo que podem ser empregadas misturas (isômeras) técnicas de diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato e os produtos reacionais a_{1.1}) até a_{1.3}) podem conter ainda diisocianatos 25 livres, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato.

O componente (B) de acordo com a invenção consiste em preferência em 30

b_{1.1}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de um componente polioxiálquilenamina monofun-

cional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) dois grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada de preferência na proporção em mol de 0,9:1 até 1,1:1, particularmente 1:1,
 5 ou

b_{1.2}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) 2,5 até 3,5, particularmente 3 grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada de preferência na proporção em mol de 0,9:1 até 2,1:1, particularmente 0,9:1 até 1,1:1, de preferência 1:1 ou particularmente 1,9:1 até 2,1:1, de preferência 2:2,
 10 ou

b_{1.3}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) mais que três grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada, de preferência, na proporção em mol $\geq$ 0,9:1, particularmente de 0,9:1 até 3,1:1, de preferência de 0,9:1 até 1,1:1, em particular 1:1 ou de preferência de 1,9:1 até 2,1:1, particularmente 2:1 ou de preferência $\geq$ 3:1,
 20

ou combinações apropriadas dos mesmos, sendo que podem ser empregadas misturas (isômeras) técnicas de diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato e os produtos reacionais b_{1.1}) até b_{1.3}) podem conter ainda diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato livres.
 25
 30

O componente (C) de acordo com a invenção consiste de preferência em

c_{1.1}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de um componente (per)fluoralquilalquilenamina (alcoxilado) (A)(i) e/ou um componente (per)fluoralquilalquilenóálcool (alcoxilado) (A)(ii), um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou
 5 um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amina e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) 2,5 até 3,5, particularmente 3 grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada de preferência na proporção molar 1:1:1, ou

10 c_{1.2}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparados a partir de um componente (per)fluoralquilalquilenamina (alcoxilado) (A)(i) e/ou um componente (per)fluoralquilalquilenóálcool (alcoxilado) (A)(ii), um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amina
 15 no e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) mais que três grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada de preferência na proporção molar $\geq 1:\geq 1:1$,

ou combinações apropriadas dos mesmos, sendo que podem ser empregadas misturas (isômeras) técnicas de diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato e os produtos reacionais c_{1.1}) até c_{1.2}) podem conter ainda diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianatos ou homólogos de poliisocianatos livres.

Como componente (per)fluoralquilalquilenamina (A)(i) apropriado podem ser empregados, por exemplo, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorocetilamina, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluordecilamina, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosafluordodecilamina, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosafluortetradecilamina, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-nonacosafluorhexadecilamina, produtos reacionais de
 25 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecaflúor-8-iodo-octano, 1,1,1-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecaflúor-10-iododecano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,

10,10-heneicosafúor-12-iodododecano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9, 10,10,11,11,12,12-pentacosafúor-14-iodotetradecano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5, 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-nonacosafúor-16-iodohexade-
 5 Fluowet® I 812, Fluowet® I 6/1020, Fluowet® I 1020, consistindo em misturas de iodeto de perfluoralquila, Fluowet® EI 600, Fluowet® EI 800, Fluowet® EI 812, Fluowet® EI 6/1020, consistindo em misturas de iodeto de perfluoralqui-
 letila, da firma Clariant GmbH e reagentes de aminação apropriados ou combinações apropriadas dos mesmos. De preferência, são empregadas
 10 misturas de perfluoralquiletanol com 30-49,9% em peso de 3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,8,8,8-tridecafluorocetilamina e 30 - 49,9% em peso de 3,3,4,4,5,5,6,6,7, 7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluordecilamina.

Como componente (per)fluoralquilálcool (A)(ii) apropriado podem ser empregados, por exemplo, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorocetan-1-
 15 ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluordecan-1-ol, 3,3,4,4,5, 5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosafuordodecan-1-ol, 3,3,4,4, 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosafuortetradecan-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16, 16,16-nonacosafuorhexadecan-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluorhep-
 20 tan-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluornonan-1-ol, 3,3,4,4,5, 5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-eicosafuorundecan-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-tetracosafuortridecan-1-ol, 3,3,4, 4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16-octacosa-
 fluorpentadecan-1-ol, os produtos comerciais Fluowet® EA 600, Fluowet® EA
 25 800, Fluowet® EA 093, Fluowet® EA 612, Fluowet® EA 612 N, Fluowet® EA 812 AC, Fluowet® EA 812 IW, Fluowet® EA 812 EP, Fluowet® EA 6/1020, consistindo em misturas de perfluoralquiletanol, Fluowet® OTL, Fluowet® OTN, consistindo em misturas de perfluoralquiletanol etoxiladas, da firma Clariant GmbH, os produtos comerciais Zonyl® BA, Zonyl® BA L, Zonyl® BA
 30 LD, consistindo em misturas de perfluoralquiletanol, Zonyl® OTL, Zonyl® OTN, consistindo em misturas de perfluoralquiletanol etoxiladas, Zonyl® F-SH, Zonyl® FSO, Zonyl® FSN, Zonyl® FS-300, Zonyl® FSN-100, Zonyl® FSO-

100 da firma Du Pont de Nemours, os produtos comerciais Krytox[®] da firma Du Pont de Nemours, consistindo em misturas de óxido de hexafluorpropeno (HFPO)-oligômero - álcool, ou combinações apropriadas dos mesmos. De preferência são empregadas misturas de perfluoralquiletanol com 30 - 49,9% em peso de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctan-1-ol e 30 - 49,9% em peso de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecan-1-ol tais como os produtos comerciais Fluowet[®] EA 612 e Fluowet[®] EA 812.

Como componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) apropriado podem ser empregados, por exemplo, alquil/cicloalquil/aryl-poli-etilenoglicóis e/ou alquil/cicloalquil/aryl-poli-(etilenóxido-óxido de alquilenó em bloco) e/ou alquil/cicloalquil/aryl-poli-(etilenóxido-co-alquilenóxido) e/ou alquil/cicloalquil/aryl-poli-(etilenóxido-*ran*-alquilenóxido) com 25 até 99,9% em peso de óxido de etileno e 0 até 75% em peso de um outro óxido de alquilenó com 3 até 20 átomos de carbono, consistindo em óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de dodecila, óxido de isoamila, oxetano, oxetanos substituídos, alfa-pinenóxido, óxido de estireno, tetrahidrofurano ou outros óxidos de alquilenó alifáticos ou aromáticos com 4 até 20 átomos de carbono por óxido de alquilenó ou misturas dos mesmos, os produtos comerciais JEFFAMINE[®] M-600, JEFFAMINE[®] M-1000, JEFFAMINE[®] M-2005, JEFFAMINE[®] M-2070, consistindo em polioxialquilenamina monofuncionais à base de óxido de etileno e óxido de propileno, da firma Huntsman ou combinações apropriadas dos mesmos.

Como componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) apropriado podem ser empregados, por exemplo, alquil/cicloalquil/aryl-poli-etilenoglicóis monohidroxi-funcionais e/ou alquil/cicloalquil/aryl-poli-(etilenóxido-óxido de alquilenó em bloco) e/ou alquil/cicloalquil/aryl-poli-(etilenóxido-co-alquilenóxido) e/ou alquil/cicloalquil/aryl-poli-(etilenóxido-*ran*-alquilenóxido) com 25 até 99,9% em peso de óxido de etileno e 0 até 75% em peso de um outro óxido de alquilenó com 3 até 20 átomos de carbono, consistindo em óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de dodecila, óxido de isoamila, oxetano, oxetanos substituídos, alfa-pinenóxido, óxido de estireno, tetrahidrofurano ou outros óxidos de alquilenó alifáticos ou aromáticos com 4 até

20 átomos de carbono por óxido de alquilenos ou misturas dos mesmos, os produtos comerciais M 250, M 350, M 350 PU, M 500, M 500 PU, M 750, M 1100, M 2000 S, M 2000 FL, M 5000 S, M 5000 FL, consistindo em metil-polietilenoglicol monofuncional, B11/50, B11/70, B11/100, B11/150, B11/150 K, B11/300, B11/700, consistindo em butil-poli-(etilenóxido-*ran*-propilenóxido) monofuncional, da firma Clariant GmbH, o produto comercial LA-B 729, consistindo em metil-poli-(etilenóxido-em bloco/*co*-propilenóxido) monofuncional, da firma Degussa AG ou combinações apropriadas dos mesmos.

Os componentes (B)(i) e (B)(ii) são obteníveis pela alcoxilação de moléculas de partida monofuncionais apropriadas. Como moléculas de partida apropriadas podem ser empregados, por exemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, monometiléter de etilenoglicol, monometiléter de dietilenoglicol ou combinações apropriadas dos mesmos. O componente (B)(i) é obténível pela aminação de um componente (B)(ii) apropriado.

Como componentes poliisocianato (D) apropriados podem ser empregados, por exemplo, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato com dois ou mais grupos isocianato alifáticos e/ou aromáticos de reatividade igual ou diferente ou combinações apropriadas dos mesmos. Apropriados são, em particular, os poliisocianatos bastante conhecidos da química de poliuretanos ou combinações dos mesmos. Como poliisocianatos alifáticos apropriados podem ser empregados, por exemplo, 1,6-diisocianato-hexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianato-metil-3,3,5-trimetil-ciclohexano ou isoforondiisocianato (IPDI, produto comercial VESTANAT[®] IPDI da firma Degussa AG), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H₁₂MDI, produto comercial VESTANAT[®] H12MDI da firma Degussa AG), 1,3-Bis-(1-isocianato-1-metil-etil)-benzeno (m-TMXDI). 2,2,4-trimetil-1,6-diisocianato-hexano ou 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato-hexano (TMDI, produto comercial VESTANAT[®] TMDI da firma Degussa AG), diisocianatos à base de ácido graxo dímero (produto comercial DDI[®] 1410 DIISOCYANATE da firma Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) ou misturas técnicas de isômeros dos poliisocianatos alifáticos isolados. Como poliisocianatos aromáticos apropriados podem ser empregados, por exemplo, 2,4-diisocianato-tolueno ou tolu-

enodiisocianato (TDI), bis-(4-isocianatofenil)-metano (MDI) e seus homólogos mais elevados (MDI polimérico) ou misturas técnicas isômeras dos poliisocianatos aromáticos isolados. Além disso, em princípio também são empregados os chamados "poliisocianatos de laca" à base de bis-(4-isocianatociclo-hexil)-metano (H_{12} MDI), 1,6-diisocianato-hexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano (IPDI). O termo "poliisocianatos de laca" caracteriza derivados desses diisocianatos apresentando grupos alofanato, biureto, carbodiimida, iminooxadiazindiona, isocianurato, oxadiazintriona, uretodiona, uretano, nos quais o teor residual de diisocianatos monômeros relativo ao estado da técnica foi reduzido a um mínimo. Além disso, ainda podem ser empregados poliisocianatos modificados, que são obteníveis, por exemplo, pela modificação hidrófila de "poliisocianatos de laca" à base de 1,6-diisocianato-hexano (HDI) com polietilenoglicóis monoidróxi-funcionais ou sais de sódio de ácido aminossulfônico. Como "poliisocianatos de laca" apropriados podem ser empregados, por exemplo, os produtos comerciais VESTANAT[®] T 1890 E, VESTANAT[®] T 1890 L, VESTANAT[®] T 1890 M, VESTANAT[®] T 1890 SV, VESTANAT[®] T 1890/100 (poliisocianatos à base de IPDI-trímero), VESTANAT[®] HB 2640 MX, VESTANAT[®] HB 2640/100, VESTANAT[®] HB 2640/LV (poliisocianatos à base de HDI-biureto), VESTANAT[®] HT 2500 L, VESTANAT[®] HB 2500/100, VESTANAT[®] HB 2500/LV (poliisocianatos à base de HDI-isocianurato) da firma Degussa AG, o produto comercial Basonat[®] HW 100 da firma BASF AG, os produtos comerciais Bayhydur[®] 3100, Bayhydur[®] VP LS 2150 BA, Bayhydur[®] VP LS 2306, Bayhydur[®] VP LS 2319, Bayhydur[®] VP LS 2336, Bayhydur[®] XP 2451, Bayhydur[®] XP 2487, Bayhydur[®] XP 2487/1, Bayhydur[®] XP 2547, Bayhydur[®] XP 2570, Desmodur[®] XP 2565 da firma Bayer AG, os produtos comerciais Rhodocoat[®] X EZ-M 501, Rhodocoat[®] X EZ-M 502, Rhodocoat[®] WT 2102 da firma Rhodia. De preferência, são empregados bis-(4-isocianatofenil)-metano (MDI) e seus homólogos superiores (MDI polimérico) e derivados e/ou "poliisocianatos de laca" apresentando grupos alofanato, biureto, carbodiimida, iminooxadiazindiona, isocianurato, oxadiazintriona, uretodiona, uretano (hidrofilicamente modificados) à base de bis-(4-isocianatociclo-hexil)-metano (H_{12} MDI),

1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano (IPDI) ou combinações apropriadas dos mesmos.

O componente (E) de acordo com a invenção consiste de preferência em

5 e_{1.1}) produtos reacionais (E)(i) com grupos isocianato eventualmente livres, preparados a partir de um componente de éster de ácido graxo (E)(ii) com dois grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos à base de ácidos graxos (in)saturados com um grupo carboxila reativo em relação a epóxidos e resinas epóxi (ciclo)alifáticas ou aromáticas ou poliepóxidos com
10 dois grupos epóxi reativos em relação a ácidos graxos na proporção molar 2:1, um componente poliisocianato (D) com dois ou mais grupos isocianato e eventualmente um componente polioxialquilenoamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila

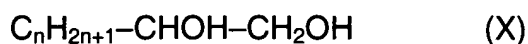
15 ou

e_{1.2}) produtos reacionais (E)(ii) com grupos isocianato eventualmente livres, preparados a partir de um componente de éster de ácido graxo (E)(ii) com dois grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos à base de ácidos graxos (in)saturados com um grupo carboxila reativo em relação a
20 epóxidos e resinas epóxi (ciclo)alifáticas ou aromáticas ou poliepóxidos com três grupos epóxi reativos em relação a ácidos graxos na proporção molar 3:1, um componente poliisocianato (D) com dois ou mais grupos isocianato e eventualmente um componente polioxialquilenoamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo
25 amino e/ou hidroxila

ou

e_{1.3}) produtos reacionais (E)(iii) com grupos isocianato eventualmente livres, preparados a partir de um componente 1,2-dihidroxialcanodiol (E)(iii.i) com 5 até 50 átomos de carbono da fórmula geral (X)

30



com

$$n = 3 \text{ até } 48$$

com dois grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos, um componente poliisocianato (D) com dois ou mais grupos isocianato e eventualmente um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou

5 hidroxila, sendo que a reação é efetuada, de preferência, na proporção molar 1:2:(2), ou combinações apropriadas das mesmas, sendo que podem ser empregadas misturas técnicas (isômeras) de diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato e os produtos reacionais $e_{1,1}$ até $e_{1,3}$ ainda podem conter diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de

10 poliisocianato livres.

Como produtos reacionais (E)(i) e (E)(ii) apropriados podem ser empregados, por exemplo, os "agentes antieflorescência" bastante conhecidos dos pedidos alemães de patente DE 10 2005 030 828.7,

15 DE 10 2005 034 183.7 e DE 10 2005 051 375.1 ou combinações apropriadas dos mesmos.

Como ésteres do ácido acético (E)(i.i) e (E)(ii.i) podem ser empregados, por exemplo, os "agentes antieflorescência" bastante conhecidos do pedido de patente alemã DE 10 2005 022 852.6 ou combinações apropriadas dos mesmos.

20

Como componente 1,2-dihidroxi-*alcanodiol* (E)(iii.i) apropriado podem ser empregados, por exemplo, decano-1,2-diol, undecano-1,2-diol, dodecano-1,2-diol, tridecano-1,2-diol, tetradecano-1,2-diol, pentadecano-1,2-diol, hexadecano-1,2-diol, heptadecano-1,2-diol, octadecano-1,2-diol, nonadecano-1,2-diol, eicosano-1,2-diol, heneicosano-1,2-diol, docosano-1,2-diol,

25 tricosano-1,2-diol, tetracosano-1,2-diol, pentacosano-1,2-diol, 1,2-dióis superiores ou combinações apropriadas.

Como componente catalisador (K) apropriado podem ser empregados, por exemplo, óxido de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho

30 (DBTL), trietilamina, octoato de estanho(II), 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,4-diaza-biciclo[3,2,0]-5-noneno (DBN), 1,5-diaza-biciclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU), derivados de morfolino como, por exemplo, JEFFCAT®

Amine Catalysts ou combinações apropriadas dos mesmos.

Como componentes-solventes (L) apropriados podem ser empregados, por exemplo, solventes como acetona ou propanona, butanona, 4-metil-2-pentanona, acetato de etila, acetato de n-butila ou solventes de elevado ponto de ebulição como N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, dietilenoglicoldimetiléter, dipropilenoglicoldimetiléter (Proglyde DMM[®]), acetatos de monoalquiléter de etilenoglicol, acetatos de monoalquiléter de dietilenoglicol ou combinações apropriadas dos mesmos.

Além disso, como componente-solvente (L) são apropriados, por exemplo, plastificantes como dialquiléster de ácido adípico, dialquiléster de ácido ftálico, alquilenocarbonatos cíclicos, biodiesel ou metiléster de óleo de colza ou combinações apropriadas dos mesmos.

Como componentes de formulação (F) apropriados podem ser empregados, por exemplo, substâncias de enchimento orgânicas e/ou inorgânicas (funcionalizadas) e/ou substâncias de enchimento leves, nanopartículas orgânicas e/ou inorgânicas (funcionalizadas), pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos (funcionalizados), materiais de suporte orgânicos e/ou inorgânicos (funcionalizados), fibras orgânicas e/ou inorgânicas, grafite, fuligem, fibras de carbono, nanotubos de carbono, fibras de metal e pó de metal, polímeros orgânicos condutivos, outros polímeros e/ou pó de polímero redispersável, super absorvedores, antiespumantes, exaustores, aditivos de deslizamento e de decurso, aditivos de reticulação de substrato, aditivos de reticulação e de dispersão, agentes de impermeabilização, aditivos de reologia, agentes auxiliares de coalescência, agentes de matização, promotores de adesão, agentes de proteção contra congelamento, antioxidantes, estabilizadores UV, biocidas ou combinações apropriadas dos mesmos.

Como nanopartículas inorgânicas apropriadas podem ser empregados, por exemplo, ácido silícico pirogênico (SiO₂) AEROSIL[®] "pyrogene Kieselsäuren", ácidos silícicos pirogênicos dotados de terras raras (RE) como AEROSIL[®] "pyrogene Kieselsäuren/RE dotiert", ácidos silícicos pirogênicos dotados de prata como Ag AEROSIL[®] "pyrogene Kieselsäuren/Ag dotiert", mistura de dióxido de silício-óxido de alumínio (Mullit) como ácidos silí-

cicos pirogênicos + Al_2O_3 AEROSIL® "pyrogene Kieselsäuren + Al_2O_3 ", mistura de dióxido de silício-dióxido de titânio como AEROSIL® "pyrogene Kieselsäuren + TiO_2 ", óxido de alumínio (Al_2O_3) como AEROXIDE® AluC, dióxido de titânio (TiO_2) como AEROXIDE® TiO_2 P25, dióxido de zircônio (ZrO₂) VP Zirkonoxid PH, dióxido de zircônio estabilizado com ítrio como VP "Zirkonoxid 3YSZ", dióxido de cério (CeO_2) como AdNano® Ceria, óxido de índio estanho (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) como Adnano® ITO, óxido de ferro em nano-escala (Fe_2O_3) em uma matriz de ácido silícico pirogênico como AdNano® MagSilica, óxido de zinco (ZnO) como AdNano® "Zinc Oxide" da firma Degussa AG ou combinações apropriadas dos mesmos. Essas nanopartículas podem ser adicionalmente funcionalizadas com silanos amino- e/ou epoxi- e/ou isocianato- e/ou mercapto- e/ou metacrilóil-funcionais. No caso de nanopartículas amino funcionais, pode ser preparado um composto químico com o aditivo isocianato-funcional, modificado com flúor.

15 Pelo menos 50% em peso das nanopartículas inorgânicas totais possuem um tamanho de partícula de no máximo 500 nm (norma: DIN 53206-1, teste de pigmentos; análise de tamanho de partículas, termos básicos) e a totalidade de partículas que apresentam esse tamanho de partículas de no máximo 500 nm, possuem uma superfície específica (norma: DIN 20 66131, determinação da superfície específica de sólidos por meio de adsorção de gás segundo *Brunauer, Emmet e Teller* (BET)) de 10 até 200 m²/g.

Pelo menos 70% em peso, de preferência pelo menos 90% em peso das nanopartículas inorgânicas totais possuem um tamanho de partículas de 10 até 300 nm (norma: DIN 53206-1, teste de pigmentos; análise de 25 tamanho de partículas, termos básicos) e o total de partículas que possuem esse tamanho de partículas de 10 até 300 nm, possuem uma superfície específica (norma: DIN 66131, determinação da superfície específica de sólidos por meio de adsorção de gás segundo *Brunauer, Emmet e Teller* (BET)) de 30 até 100 m²/g.

30 Outro objeto da presente invenção refere-se a um processo para preparação do aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção, caracterizado pelo fato de que na etapa

α_1) simultaneamente ou subseqüentemente é preparado pelo menos um componente de impermeabilização contra água e de impermeabilização contra óleo (A), pelo menos um componente de impermeabilização dispersável em água ou hidrossolúvel (polímero) (B) e eventualmente pelo menos um componente de impermeabilização contra água e contra óleo modificado com flúor e anfifílico (polímero) (C), sendo que pode ser contido eventualmente ainda o componente (D),

ou

α_2) simultaneamente ou subseqüentemente é preparado pelo menos um componente (A) e pelo menos um componente (C), sendo que eventualmente está contido ainda o componente (D),

ou

α_3) simultaneamente ou subseqüentemente é preparado pelo menos um componente (B) e pelo menos um componente (C), sendo que eventualmente é contido ainda o componente (D),

ou

α_4) é preparado pelo menos um componente (C), sendo que ainda é contido o componente (D),

sendo que a preparação ocorre eventualmente em presença de um componente catalisador (K) e/ou de um componente-solvente (L) e os edutos são adicionados de modo qualquer e os componentes podem, então, ser misturados eventualmente de modo qualquer,

β) eventualmente a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) da etapa α) é misturada de modo qualquer com um componente antieflorescência dispersável em água ou hidrossolúvel, hidrofóbico ou anfifílico (E),

γ) eventualmente a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) das etapas α) ou β) é misturada de modo qualquer com o componente de formulação (F),

δ) eventualmente a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) das etapas α) ou β) ou γ) é confeccionada de modo apropriado,

ε) a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) da etapa δ) é empregada de modo apropriado e forma de aplicação apropriada como aditivo para aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais.

- 5 A proporção equivalente $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_{(2)})$ dos edutos empregados para preparação dos componentes (A), (B) e (C) em etapas reacionais α) é ajustada, de preferência, em 1,05 até 10, particularmente 1,5 até 5.

A etapa reacional α) é efetuada em uma temperatura preferida de 40 até 120°C, particularmente de 60 até 100°C.

- 10 O componente poliisocianato (D) pode estar presente após as etapas α) ou β) ou γ) em forma de monômeros residuais e/ou ser adicionados separadamente.

- De acordo com uma forma de execução preferida, o componente antieflorescência emulsionável em água, hidrofóbico ou anfifílico (E) é adicionado já parcialmente ou totalmente na etapa α).
- 15

De acordo com outra forma de execução preferida, o componente de formulação (F) já é adicionado parcialmente ou totalmente na etapa α).

O componente-solvente (L) não pode ser retirado ou separado parcial- ou totalmente por destilação após as etapas α) e/ou β) e/ou γ).

- 20 A mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) das etapas α) ou β) ou γ) está presente, sob condições normais, em forma sólida, líquida e isenta de solvente ou contendo solvente ou sólida (crio)moída e isenta de solvente ou contendo solvente e, eventualmente, ainda adicionalmente em forma bloqueada ou revestida ou microencapsulada ou fixada com veículo e pode ser empregada como tal.
- 25

O tamanho médio de partículas da mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) das etapas α) ou β) ou γ) é ajustado em 10 até 10 000 μm, de preferência em 100 até 1 000 μm.

- 30 Outro objeto da presente invenção refere-se ao uso do aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção no campo da construção ou da indústria para acabamento permanente com repelência à água e a óleo e/ou repelente à sujeira de produtos à base de aglutinantes inorgânicos ou

hidráulicos ou minerais.

O aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção é apropriado como aditivo ou dispersante líquido ou em pó para suspensões aquosas à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais, como cimento (cimento Portland, cimento siderúrgico Portland, cimento de pó-de-sílica Portland, cimento de pozolana Portland, cimento de cinza volante Portland, cimento de xisto Portland, cimento de pedra calcária Portland, cimento compósito Portland, cimento de alto-forno, cimento de pozolana, cimento compósito, cimento com reduzido calor de hidratação, cimento com elevada resistência a sulfato, cimento com reduzido teor de álcali ativo), calcário cozido, gesso (α -semi-hidrato, β -semi-hidrato, α/β -semi-hidrato), anidrita (anidrita natural, anidrita sintética, anidrita REA), geo-polímeros.

O aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção pode ser empregado como aditivo ou dispersante líquido ou em pó para sistemas de concreto e argamassa (seca).

Para isso, o aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção pode ser empregado em forma de aditivo ou dispersante líquido ou em pó em uma quantidade de 0,01 até 10% em peso, de preferência 0,1 até 5% em peso, em relação ao aglutinante inorgânico ou hidráulico ou mineral.

O aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção pode ser empregado, além disso, em forma de dispersantes líquidos ou em pó para partículas inorgânicas e/ou orgânicas como substâncias de enchimento, pigmentos, corantes e nanopartículas.

Aqui, o aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção pode ser empregado em forma de dispersantes líquidos ou em pó em uma quantidade de 0,01 até 10% em peso, de preferência 0,1 até 5% em peso, em relação à quantidade de partículas inorgânicas e/ou orgânicas.

O aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção pode ser empregado no campo da construção ou da indústria para impermeabilização contra água e/ou óleo das massas de concreto, como por exemplo,

- concreto para construções
- produtos de concreto (partes pré-fabricadas de concreto, pro-

duto de concreto, cantaria de concreto)

- concreto fabricado no local
- concreto projetado
- concreto transportado.

5 Um outro campo de aplicação do aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção, no campo da construção ou da indústria, é a impermeabilização contra água e/ou óleo de produtos de acabamento à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais, tais como, por exemplo,

- adesivos para construção e adesivos WSVS
- sistema de reparo de concreto
- pastas de vedação 1K e/ou 2K
- soalhos em cimento, massas de aparelhar e massas de apa-

relhamento

- adesivo para ladrilhos
- argamassa para juntas
- reboco de gesso e de cimento
- placas de gesso
- adesivos e selantes
- sistemas de revestimento PCC
- argamassa de reparo
- massas de aparelhar.

O aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção, além disso, no campo da construção e da indústria, pode ser empregado para impermeabilização contra água e/ou óleo de superfícies, como, por exemplo,

- Aplicações antipixação ("antigraffiti")
- Aplicações para fácil limpeza ("easy-to-clean")
- Composição para aplicações antipixação ("antigraffiti")
- Composição para aplicações para fácil limpeza ("easy-to-clean")

- Sistemas de laca e revestimentos
- Sistemas de revestimento PCC
- Proteção de construções

- Proteção contra corrosão
- Fabricação de pedras artificiais
- Modificação de superfícies de substâncias de enchimento, nanopartículas e pigmentos.

5 Além disso, o aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção, no campo da construção e da indústria pode ser empregado em mistura ou combinação com outros aditivos de concreto, como por exemplo, liquefatores de concreto, solventes, formadores de poros de ar, agentes para vedação, retardadores, aceleradores, auxiliares de prensagem para argamassa prensada em concreto protendido, estabilizadores, redutores de cromato, auxiliares de reciclagem para água servida.

10 Finalmente, o aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção também no campo da construção ou da indústria pode ser empregado em mistura ou em combinação com outros aditivos de concreto, como por exemplo, tufo-pomes, farinha mineral, cinza volante de hulha, pó-de-sílica, pigmentos para tingimento de concreto.

15 A aplicação do aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção ocorre com os métodos bastante conhecidos da química de construção.

20 O aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção é adicionado ao aglutinante inorgânico ou hidráulico ou mineral em forma sólida ou líquida e/ou dispersado ou dissolvido na quantidade total ou em uma quantidade parcial da água de adição e/ou adicionado ao aglutinante inorgânico ou hidráulico ou mineral misturado com água. Eventualmente o aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção também pode ser dispersado ou dissolvido em água residual da reciclagem do concreto fresco.

25 A adição do aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção pode ser efetuada antes e/ou durante e/ou após a mistura dos aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais.

30 Caso necessário, também podem ser adicionados emulsificadores externos (por exemplo, compostos etoxilados como etoxilato de ácido graxo, óleo de rícino etoxilado ou amina graxa etoxilada).

Em virtude de sua excelente capacidade de emulsão, os aditivos modificados com flúor de acordo com a invenção podem ser incorporados por agitação sem agregados de mistura especiais, como por exemplo, agitadores de alta velocidade, de modo finamente dividido e totalmente homogêneo em sistemas de concreto e de argamassa (seca).

Os exemplos a seguir devem elucidar melhor a invenção.

Exemplos

Exemplo 1

100,00 g de um perfluoralquilálcool monoidróxi funcional (Fluowet® EA 612, OHZ = 127 mg_{KOH}/g, firma Clariant GmbH) são misturados com 90,54 g de um poliisocianato aromático à base de MDI (DESMODUR® VL R 10, 31,5% em peso de NCO, firma Bayer AG) em presença de 0,05 g de dilaureato de dibutilestanho a 65°C até obtenção do teor teórico de NCO (9,98% em peso). A massa fundida marrom amarelada esfriada é, a seguir, cuidadosamente moída.

Exemplo 2

100,00 g de um perfluoralquilálcool monohidroxifuncional (Fluowet® EA 612, OHZ = 127 mg_{KOH}/g, firma Clariant GmbH) são agitados com 124,00 g de um poliisocianato alifático à base de isocianurato HDI (VESTANAT® HT 2500/LV, 23,0% em peso de NCO, firma Degussa AG) em presença de 0,05 g de dilaureato de dibutilestanho a 75°C até obtenção do teor teórico de NCO (8,49% em peso). A massa fundida marrom amarelada esfriada é, a seguir, cuidadosamente moída.

Exemplo 3

100,00 g de um metilpolietilenoglicol monohidroxifuncional (Polyglycol® M 2000 FL, OHZ = 56,1 mg_{KOH}/g, firma Clariant GmbH) são agitados com 20,01 g de um poliisocianato aromático à base de MDI (DESMODUR® VL R 10, 31,5% em peso de NCO, firma Bayer AG) em presença de 0,05 g de dilaureato de dibutilestanho a 65°C até obtenção do teor teórico de NCO (3,50% em peso). A massa fundida marrom amarelada esfriada é, a seguir, cuidadosamente moída.

Exemplo 4

100,00 g de um metilpolietilenoglicol monohidroxifuncional (Polyglycol® M 2000 FL, OHZ = 56,1 mg_{KOH}/g, firma Clariant GmbH) são agitados com 27,40 g de um poliisocianato alifático à base de isocianurato HDI (VESTANAT® HT 2500/LV, 23,0% em peso de NCO, firma Degussa AG) em presença de 0,05 g de dilaureato de dibutilestano a 75°C até alcançar o teor teórico de NCO (3,30% em peso). A massa fundida marrom amarelada esfriada é, a seguir, cuidadosamente moída.

Exemplo 510 Aditivo modificado com flúor

100,00 g de um perfluoralquilálcool monohidroxifuncional (Fluowet® EA 612, OHZ = 127 mg_{KOH}/g, firma Clariant GmbH) e 100,00 g de um metilpolietilenoglicol monohidroxifuncional (Polyglycol® M 2000 FL, OHZ = 56,1 mg_{KOH}/g, firma Clariant GmbH) são agitados com 110,55 g e um poliisocianato aromático à base de MDI (DESMODUR® VL R 10, 31,5% em peso de NCO, firma Bayer AG) em presença de 0,10 g de dilaureato de dibutilestano a 65°C até alcançar o teor teórico de NCO (8,15% em peso); após o término da reação, são adicionados outros 7,77 g do poliisocianato empregado (teor teórico de NCO: 8,72% em peso). A massa fundida marrom amarelada esfriada é, a seguir, cuidadosamente moída.

Exemplo 6Aditivo modificado com flúor

100,00 g de um perfluoralquilálcool monohidroxifuncional (Fluowet® EA 612, OHZ = 127 mg_{KOH}/g, firma Clariant GmbH) e 100,00 g de um metilpolietilenoglicol monohidroxifuncional (Polyglycol® M 2000 FL, OHZ = 56,1 mg_{KOH}/g, firma Clariant GmbH) são agitados com 151,41 g de um poliisocianato alifático à base de isocianurato HDI (VESTANAT® HT 2500/LV, 23,0% em peso de NCO, firma Degussa AG) em presença de 0,10 g de dilaureato de dibutilestano a 75°C até alcançar o teor teórico de NCO (7,20% em peso), após o término da reação são adicionados mais 8,79 g do poliisocianato empregado (teor teórico de NCO: 7,59% em peso). A massa fundida marrom amarelada esfriada é, a seguir, cuidadosamente moída.

Exemplo 7

629,8 g (2,1717 mol) de um ácido graxo de óleo „Tall" (firma Hanf & Nelles) e 369,2 g (1,0859 mol) de um diglicidiléter de bisfenol-A (Polypox® E 270/500, firma UPPC AG) são aquecidos em presença de 1,0 g
5 de brometo de tetrabutilamônio (firma SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH) com sobreposição de nitrogênio a 150°C. É agitado a essa temperatura durante cerca de 8 h, até que seja alcançado um índice de acidez < 2.

80 g (0,0870 mol) do aduto de ácido graxo são colocados à temperatura ambiente e misturados com 4 gotas de dilaureato de dibutilestanho.
10 A seguir, no decorrer de 60 min a 60-70°C são introduzidos 20,1 g (0,1154 mol) de um poliisocianato aromático à base de TDI (DESMODUR® T80, firma Bayer AG). A mistura reacional é agitada até obtenção do teor teórico de NCO (2,42 2,38% em peso). A seguir, no decorrer de 60 min a 60-70°C, são introduzidos 114,8 g (0,0574 mol) de um metilpolietilenoglicol monohidroxi-
15 funcional (Polyglycol® M 2000 FL, firma Clariant GmbH). A mistura reacional é agitada até o teor de NCO cair para zero.

Exemplo 8

Aditivo modificado com flúor

47,65 g do produto em forma de pó do exemplo 1 e 30,01 g do
20 produto em forma de pó do exemplo 3 são homogeneizados.

Exemplo 9

Aditivo modificado com flúor

56,01 g do produto em forma de pó do exemplo 2 e 31,86 g do produto em forma de pó do exemplo 4 são homogeneizados.

25 Exemplo 10

Aditivo modificado com flúor

23,82 g do produto em forma de pó do exemplo 1 e 30,01 g do produto em forma de pó do exemplo 3 são homogeneizados.

Exemplo 11

30 Aditivo modificado com flúor

28,01 g do produto em forma de pó do exemplo 2 e 31,86 g do produto em forma de pó do exemplo 4 são homogeneizados.

Exemplo 12Aditivo modificado com flúor

47,65 g do produto do exemplo 1 e 30,01 g do produto do exemplo 3 são homogeneizados e, a seguir, misturados com 10,00 g do produto do exemplo 7.

Exemplo 13Aditivo modificado com flúor

56,01 g do produto do exemplo 2 e 31,86 g do produto do exemplo 4 são homogeneizados e, a seguir, misturados com 10,00 g do produto do exemplo 7.

O aditivo de acordo com a invenção, dos exemplos 5-6 e 8-13, foram empregados em uma dosagem de 0,3 ou 0,5% em peso em relação ao cimento na receita de concreto a seguir (concreto F6):

Componente	Quantidade
CEM III 42,5 N Neuwied	270,00 kg
Areia de quartzo 0/0,5	76,00 kg
Areia de quartzo 0/1,0	92,00 kg
Areia 0/4	739,00 kg
Pirita 4/8	378,00 kg
Pirita 8/12	568,00 kg
Glenium® SKY 501 ¹⁾	2,59 kg
steament® V-A/B ²⁾	100,00 kg
Água (coeficiente de saponificação = 0,58)	156,60 kg
Aditivo do exemplo 5-6 e 8-13	0,81 kg ou 1,35 kg
Soma:	2383,00 kg ou 2383,54 kg

- ¹⁾ solvente de alta capacidade à base de policarboxilato,
 15 firma Degussa Construction Chemicals GmbH
- ²⁾ cinza volante de hulha
 firma STEAG Entsorgungs-GmbH.

A partir das misturas isoladas foram preparados corpos de teste apropriados.

Exemplo 14

Os aditivos modificados com flúor de acordo com a invenção dos exemplos 5-6 e 8-13 foram empregados em uma dosagem de 0,3% em peso ou 0,5% em peso em relação ao cimento na receita de argamassa a seguir

5 (argamassa padrão):

Componente	Partes em peso
CEM I 42,5 R Karlstadt	450,00 kg
Areia padrão	1350,00 kg
MELFLUX® 2453 ¹⁾	2,045 kg
Água (coeficiente de saponificação = 0,50)	225,00 kg
Aditivo do exemplo 5-6 e 8-13	1,35 kg ou 2,25 kg
Soma:	2028,395 kg ou 2029,295 kg

¹⁾ solvente de alta capacidade à base de policarboxilato,
firma Degussa Construction Chemicals GmbH.

A partir das misturas isoladas foram preparados corpos de teste apropriados.

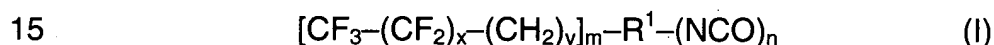
10 **Exemplo 15**

Após endurecimento dos corpos de teste de acordo com os exemplos 13 e 14 sob condições normais, água e óleo em forma de gotas não penetram mais na superfície, além do que é observada uma reduzida tendência à sujeira. O efeito de gotejamento para os líquidos mencionados é muito bom. Em corpos de teste não tratados, os líquidos mencionados penetram imediatamente na superfície. Os aditivos contendo flúor são apropriados, com isto, no campo da construção ou da indústria, para acabamentos com repelência simultânea à água e óleo e/ou de sujeira de produtos à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais.

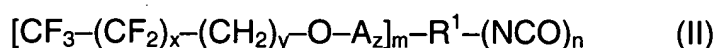
REIVINDICAÇÕES

1. Aditivo modificado com flúor para produtos de cementação com uma funcionalidade média de isocianato <3, um teor de grupos isocianato alifáticos ou (ciclo)alifáticos de 0,1 até 10% em peso, um teor de grupos uretano e/ou grupos uréia de 2,5 até 25% em peso, um teor de flúor ligado a polímero de 0,5 até 60% em peso e um teor de monômeros de óxido de etileno ligado dentro de cadeias de poliéter de 30 até 90% em peso, contendo

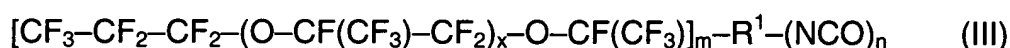
(i) a₁) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente de impermeabilização contra água e óleo modificado com flúor (A) com um teor de flúor ligado em polímero de 0,5 até 90% em peso, um teor de isocianato (bloqueado) de 0,5 até 50% em peso, um ou mais grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos e uma massa molecular de 275 até 100 000 Dálton da fórmula geral (I)



e/ou (II)



e/ou (III)



com

$$x = 3 \text{ até } 20,$$

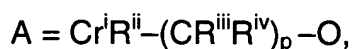
$$y = 1 \text{ até } 6,$$

$$z = 1 \text{ até } 100,$$

$$m = 1 \text{ até } 3,$$

$$n = 1 \text{ até } 6,$$

R^1 = um radical inorgânico e/ou orgânico, (ciclo)alifático e/ou aromático e eventualmente polímero com 1 até 100 átomos de carbono e 0 até 100 átomos N e/ou 0 até 100 átomos O e/ou 0 até 100 átomos Si,



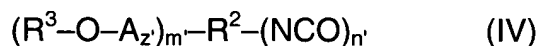
$R^i, R^{ii}, R^{iii}, R^{iv}$ = independentes uns dos outros, representam H, um radical orgânico (ciclo)alifático e/ou aromático com 1 até 20 átomos de carbono, e

p = 1 até 20,

sendo que na unidade estrutural de óxido de polialquileno A_z trata-se de homopolímeros, copolímeros ou copolímeros em bloco de óxidos de alquileno quaisquer,

5 e

b₁) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente de hidrofilição dispersável em água ou hidrossolúvel (B) com um teor de óxido de etileno ligado em polímero de 0,5 até 90% em peso, um teor de isocianato de 0,5 até 50% em peso, um ou mais grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos e uma massa molecular de 101 até 100 000 Dálton da fórmula geral (IV)



com

$z' = 1$ até 50,

15

$m' = 1$ até 3,

$n' = 1$ até 6,

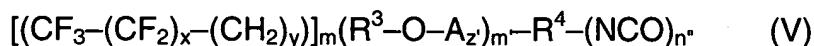
R^2 = um radical inorgânico e/ou orgânico, (ciclo)alifático e/ou aromático e eventualmente polímero com 1 até 100 átomos de carbono e 0 até 100 átomos N e/ou 0 até 100 átomos O e/ou 0 até 100 átomos Si,

20

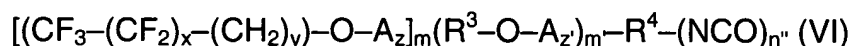
$R^3 = H$, um radical orgânico (ciclo)alifático e/ou aromático com 1 até 20 átomos de carbono e eventualmente

c₁) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente de impermeabilização contra água e óleo modificado com flúor e anfifílico (polímero) (C), com um teor de flúor ligado em polímero de 0,5 até 90% em peso, um teor de óxido de etileno ligado em polímero de 0,5 até 90% em peso, um teor de isocianato (bloqueado) de 0,5 até 50% em peso, um ou mais grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos e uma massa molecular de 275 até 100 000 Dálton da fórmula geral (V)

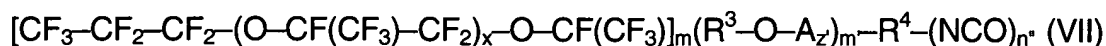
30



e/ou (VI)



e/ou (VII)



com

$n^* = 1$ até 6,

5 R^4 = um radical inorgânico e/ou orgânico, (ciclo)alifático e/ou aromático e eventualmente polímero com 1 até 100 átomos de carbono e 0 até 100 átomos N e/ou 0 até 100 átomos O e/ou 0 até 100 átomos Si e

R^3 , m, m', x, y bem como A_z possuem o significado mencionado acima

10 e eventualmente

d_1) 1 até 50 partes em peso de pelo menos um componente poliisocianato (D), consistindo em pelo menos um diisocianato, poliisocianato, derivado de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato com dois ou mais grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos e uma massa molecular de 100 até 2500 Dálton,

ou

(ii) a_2) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (A) e

c_2) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (C) e

20 d_2) eventualmente 1 até 50 partes em peso de pelo menos um componente (D)

ou

(iii) b_3) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (B) e

c_3) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (C) e

25 d_3) eventualmente 1 até 50 partes em peso de pelo menos um componente (D)

ou

(iv) c_4) 1 até 100 partes em peso de pelo menos um componente (C) e

d_4) 1 até 50 partes em peso de pelo menos um componente (D)

bem como

30 e) 0 até 100 partes em peso de pelo menos um componente antiefluorescência emulsionável em água, hidrofóbico ou anfifílico (E), contendo 10 até 90% em peso de um éster de ácido graxo ligado (em polímero) com

dois ou três grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos a partir de ácidos graxos (in)saturados e resinas epóxi (ciclo)alifáticas ou aromáticas ou poliepóxidos com dois ou três grupos epóxi reativos em relação a ácidos graxos e uma massa molecular de 500 até 50 000 Dálton ou 1,2-dihidro-

5 xialcanodióis com 5 até 50 átomos de carbono com dois grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos e 90 até 10% em peso de outros componentes (ligados em polímero),

f) 0 até 50 partes em peso de um componente catalisador (K),

g) 0 até 50 partes em peso de um componente-solvente (L) bem

10 como

h) 0 até 50 partes em peso de um componente de formulação (F).

2. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que como componente (A) podem ser empregados

15 a_{1.1}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre preparado a partir de (per)fluoralquilalquilenoaminas (alcoxiladas) (A)(i) ou (per)fluoralquilalquileno álcoois (alcoxilados) (A)(ii) e um componente poliisocianato (D) escolhido a partir do grupo poliisocianatos (ciclo)alifáticos ou aromáticos, derivados de poliisocianatos ou homólogos de poliisocianato

20 com (em média) 2 grupos isocianato, sendo que a reação é efetuada, de preferência, na proporção molar 1:1,

ou

a_{1.2}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de (per)fluoralquilalquilenoaminas (alcoxiladas) (A)(i)

25 ou (per)fluoralquilalquilenoálcoois (alcoxilados) (A)(ii) e um componente poliisocianato (D) escolhido a partir do grupo poliisocianatos (ciclo)alifáticos ou aromáticos, derivados de poliisocianatos ou homólogos de poliisocianato com (em média) 3 grupos isocianato, sendo que a reação ocorre, de preferência na proporção molar 1:1 ou 2:1

30 ou

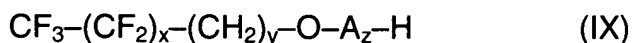
a_{1.3}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre preparado a partir de (per)fluoralquilalquilenoaminas (alcoxiladas) (A)(i)

ou (per)fluoralquilalquilenos álcoois (alcoxilados) (A)(ii) e um componente poliisocianato (D) escolhido a partir do grupo poliisocianatos (ciclo)alifáticos ou aromáticos, derivados de poliisocianatos ou homólogos de poliisocianato com mais de três grupos isocianato, sendo que a reação é efetuada, de preferência, na proporção molar 1:1 ou 2:1 ou $\geq 3:1$,

ou combinações apropriadas dos mesmos, sendo que podem ser empregados de preferência álcoois perfluoralquilalquilenos com grupos metileno terminais (espaçadores de hidrocarbonetos) da fórmula geral (VIII)



ou álcoois perfluoralquilalquilenos alcoxilados da fórmula geral (IX)



(com o significado mencionado de x, y e A_z)

ou combinações apropriadas dos mesmos, misturas (isômeras) técnicas de diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato e os produtos reacionais $a_{1.1}$) até $a_{1.3}$) podem conter ainda diisocianatos livres, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato.

3. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que como componente (B) podem ser empregados

$b_{1.1}$) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de um componente polioxialquilenoamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) dois grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada de preferência na proporção molar 1:1, ou

$b_{1.2}$) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de um componente polioxialquilenoamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) 3 grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada de preferência na proporção molar 1:1 ou 2:1,

ou

- b_{1.3}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) mais que três grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada, de preferência, na proporção molar 1:1 ou 2:1 ou $\geq 3:1$,

- ou combinações apropriadas dos mesmos, misturas (isômeras) técnicas de diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato e os produtos reacionais b_{1.1}) até b_{1.3}) podem conter ainda diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato livres.

4. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que como componente (C) podem ser empregados

- c_{1.1}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparado a partir de componentes (per)fluoralquilalquilenamina (alcoxilado) (A)(i) e/ou um componente (per)fluoralquilalquilenóálcool (alcoxilado) (A)(ii), um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) 3 grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada de preferência na proporção molar 1:1:1,

ou

- c_{1.2}) produtos reacionais com pelo menos um grupo isocianato livre, preparados a partir de componente (per)fluoralquilalquilenamina (alcoxilado) (A)(i) e/ou um componente (per)fluoralquilalquilenóálcool (alcoxilado) (A)(ii), um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila e um componente poliisocianato (D) com (em média) mais que três grupos isocianato (ciclo)alifáticos e/ou aromáticos, sendo que a reação é efetuada de preferência na proporção molar $\geq 1:\geq 1:1$,

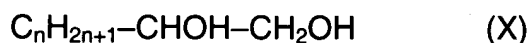
ou combinações apropriadas dos mesmos, misturas (isômeras) técnicas de diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato e os produtos reacionais c_{1.1}) até c_{1.2}) podem conter ainda diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianatos ou homólogos de poliisocianatos livres.

5 5. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que como componente (E) podem ser empregados

 e_{1.1}) produtos reacionais (E)(i) com grupos isocianato eventualmente livres, preparados a partir de um componente de éster de ácido graxo
 10 (E)(ii) com dois grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos à base de ácidos graxos (in)saturados com um grupo carboxila reativo em relação a epóxidos e resinas epóxi (ciclo)alifáticas ou aromáticas ou poliepóxidos com dois grupos epóxi reativos em relação a ácidos graxos na proporção molar 2:1, um componente poliisocianato (D) com dois ou mais grupos isocianato e
 15 eventualmente um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila
 ou

 e_{1.2}) produtos reacionais (E)(ii) com grupos isocianato eventualmente
 20 livres, preparados a partir de um componente de éster de ácido graxo (E)(ii) com dois grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos à base de ácidos graxos (in)saturados com um grupo carboxila reativo em relação a epóxidos e resinas epóxi (ciclo)alifáticas ou aromáticas ou poliepóxidos com
 três grupos epóxi reativos em relação a ácidos graxos na proporção molar
 25 3:1, um componente poliisocianato (D) com dois ou mais grupos isocianato e eventualmente um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila
 ou

30 e_{1.3}) produtos reacionais (E)(iii) com grupos isocianato eventualmente livres, preparados a partir de um componente 1,2-dihidroxialcanodiol (E)(iii.i) com 5 até 50 átomos de carbono da fórmula geral (X)



com

$$n = 3 \text{ até } 48$$

- com dois grupos hidroxila reativos em relação a poliisocianatos, um componente poliisocianato (D) com dois ou mais grupos isocianato e eventualmente um componente polioxialquilenamina monofuncional (B)(i) e/ou um componente polialquilenoglicol monofuncional (B)(ii) com um grupo amino e/ou hidroxila, sendo que a reação é efetuada, de preferência, na proporção molar 1:2(:2),
- ou combinações apropriadas das mesmas, misturas técnicas (isômeras) de diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato e os produtos reacionais $e_{1,1}$) até $e_{1,3}$) ainda podem conter diisocianatos, triisocianatos, poliisocianatos, derivados de poliisocianato ou homólogos de poliisocianato livres.
6. Aditivo de acordo com uma das reivindicações 1 até 5, caracterizado pelo fato de que como componente (K) são empregados óxido de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho (DBTL), trietilamina, octoato de estanho(II), 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,4-diaza-biciclo[3,2,0]-5-noneno (DBN), 1,5-diaza-biciclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU), derivados de morfolino como, por exemplo, JEFFCAT[®] Amine Catalysts ou combinações apropriadas dos mesmos.
7. Aditivo de acordo com uma das reivindicações 1 até 6, caracterizado pelo fato de que como componente (L) são empregados solventes de baixo ponto de ebulição como acetona ou propanona, butanona, 4-metil-2-pentanona, acetato de etila, acetato de n-butila ou solventes de elevado ponto de ebulição como N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, dietilenoglicoldimetiléter, dipropilenoglicoldimetiléter (Proglyde DMM[®]), acetatos de monoalquiléter de etilenoglicol, acetatos de monoalquiléter de dietilenoglicol ou combinações apropriadas dos mesmos.
8. Aditivo de acordo com uma das reivindicações 1 até 7, caracterizado pelo fato de que como componente-solvente (L) são empregados plastificantes como dialquiléster de ácido adípico, dialquiléster de ácido ftálico

co, alquilenocarbonatos cíclicos, biodiesel ou metiléster de óleo de colza ou combinações apropriadas dos mesmos.

9. Aditivo de acordo com uma das reivindicações 1 até 8, caracterizado pelo fato de que como componente (F) são empregadas substâncias de enchimento orgânicas e/ou inorgânicas (funcionalizadas) e/ou substâncias de enchimento leves, nanopartículas orgânicas e/ou inorgânicas (funcionalizadas), pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos (funcionalizados), materiais de suporte orgânicos e/ou inorgânicos (funcionalizados), fibras orgânicas e/ou inorgânicas, grafite, fuligem, fibras de carbono, nanotubos de carbono, fibras de metal e pó de metal, polímeros orgânicos condutivos, outros polímeros e/ou pó de polímero redispersável, super absorvedores, anti-espumantes, exaustores, aditivos de deslizamento e de decurso, aditivos de reticulação de substrato, aditivos de reticulação e de dispersão, agentes de impermeabilização, aditivos de reologia, agentes auxiliares de coalescência, agentes de matização, promotores de adesão, agentes de proteção contra congelamento, antioxidantes, estabilizadores UV, biocidas ou combinações apropriadas dos mesmos.

10. Processo para preparação do aditivo modificado com flúor como definido em uma das reivindicações 1 até 9, caracterizado pelo fato de que na etapa

α_1) simultaneamente ou subsequente é preparado pelo menos um componente de impermeabilização contra água e óleo (A), pelo menos um componente de impermeabilização dispersável em água ou hidrossolúvel (polímero) (B) e eventualmente pelo menos um componente de impermeabilização contra água e óleo modificado com flúor e anfílico (polímero) (C), sendo que eventualmente é contido ainda o componente (D),

ou

α_2) simultaneamente ou subsequente é preparado pelo menos um componente (A) e pelo menos um componente (C), sendo que eventualmente é contido ainda o componente (D),

ou

α_3) simultaneamente ou subsequente é preparado pelo

menos um componente (B) e pelo menos um componente (C), sendo que eventualmente é contido ainda o componente (D),

ou

5 α_4) é preparado pelo menos um componente (C), sendo que ainda é contido o componente (D) e a preparação ocorre eventualmente em presença de um componente catalisador (K) e/ou de um componente-solvente (L) e os edutos são adicionados de modo qualquer e os componentes podem, então, ser misturados eventualmente de modo qualquer,

10 β) eventualmente a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) da etapa α) é misturada de modo qualquer com um componente antieflorescência dispersável em água ou hidrossolúvel, hidrofóbico ou anfifílico (E),

15 γ) eventualmente a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) das etapas α) ou β) é misturada de modo qualquer com o componente de formulação (F),

δ) eventualmente a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) das etapas α) ou β) ou γ) é confeccionada de modo apropriado,

20 ϵ) a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) da etapa δ) é empregada de modo apropriado e na forma de aplicação como aditivo para aglutinantes hidráulicos.

25 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a proporção equivalente $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_{(2)})$ dos edutos empregados para preparação dos componentes (A), (B) e (C) em etapas reacionais α) é ajustada em 1,05 até 10, de preferência 1,5 até 5.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 11, caracterizado pelo fato de que a etapa reacional α) é efetuada em uma temperatura de 40 até 120°C, de preferência de 80 até 100°C.

30 13. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 12, caracterizado pelo fato de que o componente poliisocianato (D) pode estar presente após as etapas α) ou β) ou γ) em forma de monômeros residuais.

14. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 13,

caracterizado pelo fato de que o componente antieflorescência emulsionável em água, hidrofóbico ou anfifílico (E) já é adicionado parcialmente ou totalmente na etapa α).

5 15. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 14, caracterizado pelo fato de que o componente de formulação (F) já é adicionado parcialmente ou totalmente na etapa α).

16. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 15, caracterizado pelo fato de que o componente-solvente (L) é separado parcialmente ou totalmente por destilação após as etapas α) e/ou β) e/ou γ).

10 17. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 16, caracterizado pelo fato de que a mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) das etapas α) ou β) ou γ) está presente e é empregada, sob condições normais, em forma sólida, líquida e isenta de solvente ou contendo solvente ou sólida (crio)moída e isenta de solvente ou contendo
15 solvente e, eventualmente, ainda adicionalmente em forma bloqueada ou revestida ou microencapsulada ou fixada com veículo.

18. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 17, caracterizado pelo fato de que o tamanho médio de partículas da mistura dos componentes (A) e/ou (B) e/ou (C) e eventualmente (D) das etapas α)
20 ou β) ou γ) é ajustado em 10 até 10 000 μm , de preferência 100 até 1 000 μm .

19. Uso do aditivo modificado com flúor como definido em uma das reivindicações 1 até 9 no campo da construção ou da indústria para acabamento permanente com repelência à água e/ou óleo e/ou sujeira de
25 produtos à base de aglutinantes minerais.

20. Uso do aditivo modificado com flúor como definido em uma das reivindicações 1 até 9 como aditivo ou dispersante líquido ou em pó para suspensões aquosas à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais, como cimento, calcáreo, α -semi-hidrato, β -semi-hidrato, α/β -semi-
30 hidrato, anidrita natural, anidrita sintética, anidrita REA.

21. Uso de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de ser empregado como aditivo ou dispersante líquido ou em pó para

sistemas de concreto e de argamassa (seca).

22. Uso de acordo com uma das reivindicações 19 até 21, caracterizado pelo fato de que os aditivos ou dispersantes líquidos ou em pó são empregados em uma quantidade de 0,01 até 10% em peso, de preferência 0,1 até 5% em peso, em relação ao aglutinante.

23. Uso do aditivo modificado com flúor como definido em uma das reivindicações 1 até 9, como aditivo ou dispersante líquido ou em pó para partículas inorgânicas e/ou orgânicas como substâncias de enchimento, pigmentos, corantes e nanopartículas.

24. Uso de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que os aditivos ou dispersantes líquidos ou em pó são empregados em uma quantidade de 0,01 até 10% em peso, de preferência 0,1 até 5% em peso, em relação à quantidade de partículas inorgânicas e/ou orgânicas.

25. Uso do aditivo modificado com flúor como definido em uma das reivindicações 1 até 9, no campo da construção ou da indústria para impermeabilização contra água e/ou óleo das massas de concreto, particularmente

- concreto para construções
- produtos de concreto (partes pré-fabricadas de concreto, produtos de concreto, cantaria de concreto)
- concreto fabricado no local
- concreto projetado
- concreto transportado.

26. Uso de acordo com a reivindicação 25, no campo da construção para a impermeabilização contra água e/ou óleo de produtos de acabamento à base de aglutinantes minerais, tais como, cimento, calcáreo, α -semi-hidrato, β -semi-hidrato, α/β -semi-hidrato, anidrita natural, anidrita sintética, anidrita REA, particularmente

- adesivos para construção e adesivos WDVS
- sistema de reparo de concreto
- pastas de vedação 1K e/ou 2K
- soalhos em cimento, massas de aparelhar e massas de apa-

relhamento

- adesivo para ladrilhos
- argamassa para juntas
- reboco de gesso e de cimento
- 5 • placas de gesso
- adesivos e selantes
- sistemas de revestimento PCC
- argamassa de reparo
- massas de aparelhar.
- 10 27. Uso do aditivo modificado com flúor como definido em uma das reivindicações 1 até 9, no campo da construção ou da indústria para impermeabilização contra água e/ou óleo de superfícies, em particular
 - Aplicações antipixação ("antigraffiti")
 - Aplicações para fácil limpeza ("easy-to-clean")
 - 15 • Composição para aplicações antipixação ("antigraffiti")
 - Composição para aplicações para fácil limpeza ("easy-to-clean")
 - Sistemas de laca e revestimentos
 - Sistemas de revestimento PCC
 - 20 • Proteção de construções
 - Proteção contra corrosão
 - Fabricação de pedras artificiais
 - Modificação de superfícies de substâncias de enchimento, nanopartículas e pigmentos.

RESUMO

Patentê de Invenção: **"ADITIVOS MODIFICADOS COM FLÚOR PARA PRODUTOS DE CEMENTAÇÃO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E USO DO MESMO".**

5 A presente invenção refere-se a um aditivo modificado com flúor, com um teor de isocianato, bem como de grupos uretano e/ou uréia. Surpreendentemente verificou-se que o aditivo modificado com flúor de acordo com a invenção, mesmo em dosagens muito reduzidas, é muito apropriado para acabamento em geral permanente para repelir água e/ou óleo e/ou sujeira

10 de produtos à base de aglutinantes inorgânicos ou hidráulicos ou minerais, sem influenciar de modo significativo o perfil básico de propriedades desses produtos (por exemplo, resistência à ruptura por pressão e resistência à ruptura por flexão). Além disso, não foi previsível que nos produtos tratados com os aditivos modificados com flúor de acordo com a invenção (por exem-

15 plo materiais de construção endurecidos) fosse observada uma absorção de água nitidamente mais reduzida (prevenção de danos causados por geada e corrosão) bem como supressão de eflorescências sobre as superfícies (prevenção de danos ópticos). Além disso, não era possível esperar que apesar das elevadas modificações de flúor, houvesse ainda uma suficiente capaci-

20 dade de autodispersão.